

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-167422
(43)Date of publication of application : 03.10.1983

(51)Int.Cl. C01B 33/28
// C09C 1/30
C09C 1/40
C11D 3/02
D21H 3/66

(21)Application number : 57-049210 (71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD:THE
(22)Date of filing : 29.03.1982 (72)Inventor : KASHIWASE HIROYUKI
KONOSE YUTAKA

(54) ZEOLITE SLURRY HAVING IMPROVED SUSPENSION STABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: A slurry, prepared by incorporating a partially hydrolyzed polyacrylamide having stringiness in an aqueous slurry of zeolite, and having a specific electric conductivity and improved suspension stability, and capable of reducing the formation of small lumps and dependence of viscosity on temperature.

CONSTITUTION: An aqueous slurry of zeolite having such a uniform particle size distribution as to give 85% or more particles having $\leq 6\mu\text{m}$ particle diameter, containing 0.005W0.3wt% partially hydrolyzed polyacrylamide having stringiness, and having $\leq 0.025/\Omega/\text{cm}$ electric conductivity at 25° C expressed in terms of specific electric conductivity. The partially hydrolyzed polyacrylamide exhibiting about $\geq 10\text{cm}$ stringiness in a 0.2wt% aqueous solution at 25° C is useful. If the amount of the partially hydrolyzed polyacrylamide is less than the above-mentioned lower limit, the effect of the addition is insufficient. If the amount is larger than the above-mentioned upper limit, the viscosity of the slurry is remarkably increased to reduce the fluidity of the slurry and increase the cost from the viewpoint of economy.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—167422

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 33/28
// C 09 C 1/30
1/40
C 11 D 3/02
D 21 H 3/66

識別記号

庁内整理番号
7310—4G
7102—4J
7102—4J
6660—4H
7921—4L

④ 公開 昭和58年(1983)10月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑥ 懸濁安定性のよいゼオライトスラリー

東京都江東区亀戸 9—19—20—
403

⑦ 特 願 昭57—49210

⑧ 出 願 人 日本化学工業株式会社

⑨ 出 願 昭57(1982)3月29日

東京都江東区亀戸 9 丁目15番 1
号

⑩ 発 明 者 柏瀬弘之

⑪ 代 理 人 弁理士 豊田善雄

船橋市習志野台 2—44—15

⑫ 発 明 者 木ノ瀬豊

明 細 書

1. 発明の名称

懸濁安定性のよいゼオライトスラリー

2. 特許請求の範囲

- 1) 粒径 $6\mu\text{m}$ 以下の粒度部分が 85% 以上であるような均一な粒度分布を有するゼオライトの水性スラリーにおいて、曳糸性を有するポリアクリルアמיד部分加水分解物を 0.005～0.3 重量% 含有し、かつ 25°C における該スラリーの電導度が比電導度として $0.025\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることを特徴とする懸濁安定性のよいゼオライトスラリー。
- 2) スラリー中のゼオライト濃度が 20～60 重量% である特許請求の範囲第 1 項記載の懸濁安定性のよいゼオライトスラリー。
- 3) ゼオライトが A 型ゼオライトである特許請求の範囲第 1 又は第 2 項記載の懸濁安定性のよいゼオライトスラリー。
- 4) ポリアクリルアמיד部分加水分解物の曳糸

性が、 25°C の 0.2 重量% 水溶液において、少なくとも 10cm である特許請求の範囲第 1 項、第 2 項又は第 3 項記載の懸濁安定性のよいゼオライトスラリー。

- 5) 電解質水溶液を添加してスラリーの比電導度を $0.025\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下に調整する特許請求の範囲第 1 項、第 2 項又は第 3 項記載の懸濁安定性のよいゼオライトスラリー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は懸濁安定性のよいゼオライトスラリーに関するものであり、とくに懸濁安定性がよく流動特性が温度条件によつて変化するものの少ないゼオライトスラリーに関する。一般に、ゼオライトは式 $x\text{M}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ (ただし、M は 1 価の金属またはそれと当量の多価の金属を表わし、x は 0.5～1.5、y は 1.5～5.0、z は 0～6) で表わされる化学組成と独特な 3 次元的構造をもつたアルミノ珪酸塩類の総称であるが、その成分組成や結晶構造等の相違によつて種々のゼオライトが知られており、ゼオライト特有のイオン

交換性、充填性、吸着能、触媒能等の諸性能にもとづいてそれぞれ各種の用途に利用されている。

一方、工業的に利用されるゼオライトはいずれもそれ自体粒径0.1～50 μm 程度の微細な一次粒子から成るため粉末状態では多くの場合かさ高で粉塵化し易く、その輸送、貯蔵あるいは使用等に際して取扱いが非能率的であるとともに作業環境を害し易いという欠点がある。

したがって、このような粉末状ゼオライトの欠点を改善するためにスラリー状や粒状化したゼオライトが利用されるようになり、とくに洗剤用ビルダー、水処理剤、塗被紙用顔料、塗料、或種の充填剤などのように多量のゼオライトの取扱いを必要とする用途においてはゼオライト粒子を水に分散懸濁させた水性スラリーの状態を利用するのが便利であり、ゼオライトの製造工程も合理化されるという利点をも伴なう。

しかしながら、ゼオライトの単なる水性スラリーは元来物理的に不安定な系であり、懸濁しているゼオライト粒子がやがて沈降するとともに沈降

粘性を発揮する反面、水溶液の物理化学的性状が不安定で温度や機械的攪拌の影響を受け易く、経時変化も大きいのでスラリーの長期貯蔵や輸送に際してトラブルを生じる場合がある。また表面活性剤を使用する場合は、攪拌やポンプ輸送に際して空気の連行による容積の増大や発泡による泡の飛散などの問題があり、また膨潤性の不溶性珪酸塩は主に天然品であるため、品質の安定性に欠け、更にはこれが一般に暗灰色であるため、製品の外観を損なうなどの欠点を有する。

また、これらの従来の提案法によつて得られるゼオライトスラリーは、何れもその流動特性とくに粘度が温度によつて著しく相違し、夏・冬の季節変動や使用時の温度条件等によつては、これが輸送、貯蔵、加工等の各過程で重大なトラブルの原因となることも稀ではなく、そのようなトラブルを回避するために加温、冷却等により常にスラリー温度を一定に保持するための特別な設備、エネルギー、労力等を必要とするという重大な欠点を伴っていた。

分離したゼオライト粒子が容器の底部に沈積して堅いケーキを形成する性質があり、しかも一旦生じたこのような堅いケーキは外部から加えられる力に対して顕著なダイラタンシーを示し、均質なスラリー状態に再分散させることが困難である。

それ故、ゼオライトの水性スラリーに種々の物質を添加することによるスラリーの安定化が提案されている。

例えば特開昭51-91898号においてはゼオライト水性スラリーに分散助剤として、カルボキシルおよび(または)ヒドロキシ基を含むポリマー、ホスホン酸、硫酸アルキルエステル乳化剤、非イオン性表面活性剤、表面活性スルホン酸塩、膨潤性の不溶性珪酸塩等の少なくとも1種を約0.5～6重量%添加してスラリーの流動性を改善することが提案されている。

しかしながら、これらの添加剤による方法は多くの欠点を伴ない必ずしも合理的なまたは有利なものではない。

すなわち、この種の水溶性ポリマーは少量で高

また、特公昭55-84533号には有機凝固剤を添加することが提案されているが、これは本発明における添加剤とは異なる物性のポリアクリルアミドまたはアクリルアミドとアクリル酸の共重合体から成るいわゆる凝固剤をゼオライトの水性スラリーに0.01～5重量%、特に0.05～2重量%含有させることにより、主として媒体の高粘度を利用してゼオライト粒子が沈降し難いスラリーを得ようとするものであつて、屢々高粘度のためにスラリーの流動性が不十分となり易く、攪拌やポンプ輸送に多大のエネルギーを必要とするばかりでなく、乾燥に際しては糊剤としての固着作用を発揮するため例えばこれを使用して造られる合成洗剤粉末の水への溶解・分散性が損なわれるという重大なトラブルを生じ易いという欠点がある。

一方、本発明者らは、さきに、ゼオライトと電解質水溶液から成るゼオライトスラリーにおいては、スラリーの懸濁安定性がスラリーの電導度と密接な関連があることを知見して該スラリーの電導度を適正な値の範囲に調整することにもとづく

懸濁安定性のよいゼオライトスラリーを開発した（特願昭55-142011号）。しかしながら、このような電解質の存在を特徴とするゼオライトスラリーは懸濁安定性が良好であるが、屢々低温域での粘度値が著しく大であるという欠点を有するとともに長時間の静置に際して顆粒状凝集塊換言すればぶつぶつした小さな塊（以下単にぶつという）の生成という新たな問題を伴うことがある。

このぶつの生成という現象はゼオライトの純度や結晶化度が高くまた粒度分布が均一な高性能ゼオライトの場合に屢々認められる特異な現象であつて、例えば長時間静置したゼオライトスラリーの容器の底部までガラス棒を挿入して引上げたときガラス棒にぶつの小片が多数付着することによつて容易に観察することができる。このぶつは一般に軽度の攪拌や振動によつて容易に再分散して消失するが、そのままでは容器を傾けても完全に流出せず、事実上完全な流体としてのゼオライトスラリーの特徴が著しく損なわれることになる。

本発明者らは、このようなゼオライトスラリー

における粘度対温度特性の改善やぶつの生成という新たな問題の解決について種々の実験検討を重ねた結果、ゼオライトの水性スラリーに曳糸性を有するポリアクリルアミド部分加水分解物をごく少量存在させるとともに該スラリーの電導度が特定の範囲内となるように電解質濃度を調整することにより、懸濁安定性がよくぶつの生成傾向もなく流動性に富みしかも流動性が温度条件によつて変化することの少ない高性能のゼオライトスラリーが得られるという驚くべき事実を見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は粒径6 μm 以下の粒度部分が85%以上であるような均一な粒度分布を有するゼオライトの水性スラリーにおいて、曳糸性を有するポリアクリルアミド部分加水分解物を0.05~0.3重量%含有し、かつ25℃における該スラリーの電導度が比電導度として0.025 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることを特徴とする懸濁安定性のよいゼオライトスラリーである。

本発明者らの検討結果によれば、一般にゼオラ

イトと電解質水溶液から成る水性スラリーの電導度は、ゼオライトの粒子状態やスラリー濃度あるいは溶存する電解質の種類や濃度等によつて著しく相違するが、通常、洗剤ビルダー、水処理剤、塗被紙顔料などの用途に適する粒度のゼオライトの場合には、スラリー濃度あるいは溶存する電解質の種類に殆ど無関係に、該スラリーの25℃における比電導度が0.006ないし0.1 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ の値を示すような臨界的な適量の電解質が存在する場合に限つて好ましい懸濁安定性が得られる。しかし、このようなゼオライトと電解質水溶液から成るゼオライトスラリーは、多くの場合常温に比して5℃付近の低温域での粘度が著しく大であるとともに屢々長時間静置後に顕著なぶつの生成がみられるが、曳糸性を有するポリアクリルアミド部分加水分解物を0.005~0.3重量%存在させると該スラリーの25℃における比電導度が0.025 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であるような少量の電解質の存在において、懸濁安定性がよく、ぶつの生成傾向もなく、流動性に富み、しかも流動性が温度

条件によつて変化することの少ない高性能のゼオライトスラリーが得られるのである。

曳糸性を有するポリアクリルアミド部分加水分解物の存在量が上記の下限値未満の場合には添加の効果が不充分であり、一方上限値を越えると全般にスラリーの粘度が著しく増大して流動性が低下するとともに経済的にもコスト高となる。

また、該ゼオライトスラリーの25℃における比電導度が0.025 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ をこえる場合はポリアクリルアミド部分加水分解物の量如何に拘らず低温域におけるスラリーの粘度が著しく大となりゼオライト粒子には沈降し難いが流動性が不充分となる。

本発明に係るゼオライトスラリーに使用するポリアクリルアミド部分加水分解物は、その水溶液が顕著な曳糸性によつて特徴づけられる独特なレオロジー特性を有するものである。

ここにいう曳糸性とは、例えばその稀薄溶液にガラス棒の一端を浸漬して引上げるとき水あめのように糸状に伸び上る現象を指し、その原因や機

構は未だ完全に解明されていないが、高粘度の溶液が必ずしも大なる曳糸性を示さないのので曳糸性は単なる重合度に依存するものではなく、溶存高分子の独特な構造あるいは高度で格段に均一な重合度にもとづくものと考えられている。

一般に、ポリアクリルアミドの部分加水分解物はポリアクリルアミドの水溶液に所望の加水分解度に応じた量のアルカリを加水分解剤として反応させることにより、または所定量のアルカリの存在下でアクリルアミド単量体の水溶液重合反応を行なうことによつて得られるが、本発明の目的に対しては後記の試験法で0.2重量%水溶液が少なくとも約10cm以上の曳糸性を示すものが有用であり、特に約15cm以上のものが好適である。ただし、このような曳糸性大なるポリアクリルアミド部分加水分解物は、限られた反応条件下においてのみ得られるものであつて、主としておだやかな加水分解剤としての弱アルカリないしpH緩衝剤の存在下でアクリルアミド単量体の水溶液重合反応を行なうことにより、高度の重合反

応を行なわせるとともに、その際の反応熱を利用して完全に均一な系で加水分解反応を同時に行なわせることによつて得られる。

この点、特公昭46-21735号や特公昭47-890号等の方法によつて得られる曳糸性大なるポリアクリルアミド部分加水分解物は特に好適である。

これに反して、アクリルアミド単量体の単なる重合反応によつて得られるポリアクリルアミド、あるいはアクリルアミドとアクリル酸の各単量体を共重合させて得られるアクリルアミドとアクリル酸の共重合体は、多くの場合粘度が大であつても顕著な曳糸性を示さず、ゼオライトスラリーの懸濁安定性を向上させるためには該スラリーの顕著な粘度増大とそれによる流動性の低下が避け難い。

従つて、本発明における独特なレオロジー特性をもつ水溶性高分子は前記公知の懸濁安定化剤として用いる水溶性高分子とは全く別異なものであることが理解できよう。

本発明に係るゼオライトスラリーに使用する曳糸性を有するポリアクリルアミド部分加水分解物の加水分解度としては約5%以上、特に10%以上のものが好適であり、100%に近いものでもよい。

使用に際しては、予め約0.2～1重量%の水溶液としておき、その必要量をゼオライトスラリーに添加するのが実用的である。

本発明における上記の曳糸性を有するポリアクリルアミド部分加水分解物の作用機構の詳細は必ずしも明らかでないが、水性媒体中で一種の高分子電解質としてゼオライト粒子と同種の負の電荷によつてゼオライト粒子相互間の分散を助長するとともにゼオライト粒子の表面に吸着して一種の保護コロイドとしての凝集防止効果をも発揮して懸濁安定性を確保するとともにぶつの生成を防止し、さらに水性媒体に独特な粘弾性を付与してそれ自体を一種の潤滑剤とすることによりスラリーの流動性を高めるものと推定される。

本発明はこのような顕著な事実の新知見にもと

づくものである。本発明に係るゼオライトスラリーに使用するゼオライトとしては、天然品、合成品の如何を問わず如何なる種類のゼオライトでもよく、使用目的に応じて適宜選定することができる。

たとえば、洗剤ビルダー用にはCaイオン交換能の大きいA型ゼオライトがよく好適であり、塗被紙顔料用には球状で微細なA型ゼオライトが適し、水処理剤用その他の用途にはA型、X型、Y型等の合成ゼオライトやモルデナイト、クリノプチロライト等の天然ゼオライトが適用できる。いずれのゼオライトの場合にも、その粒子状態は粒径6 μ m以下の粒度部分が85%以上であるような微細な均一な粒度分布を有するゼオライトが特に好適である。粒径6 μ m以上の粗粒部分を多く含み不均一な粒度分布を有するゼオライトはスラリー状態から粒子が速やかに沈降分離するとともに器底に沈積した粒子が一層堅いケーキを形成し再分散がより困難になるばかりでなく、ゼオライトを使用して成る最終製品が粗大な凝集粒子にも

とづく各種のトラブルを生じ易くなるからである。

尚、ゼオライトの粒度分布は例えば沈降法にもとづく粒度分布測定器によつて測定することができる。

本発明のゼオライトスラリーにおけるゼオライトの濃度は各種のものが幅広く適用可能であるが20～60重量%以外の場合は製造および取扱い、また使用における能率の面から好ましくない。

本発明のゼオライトスラリーにおいて使用する電解質としては、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム等のそれぞれ炭酸塩、硫酸塩、珪酸塩、磷酸塩、硼酸塩、水酸化物、塩化物、硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、次亜塩素酸塩、過炭酸塩、過硼酸塩、重合磷酸塩、イミドビス硫酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ニトリロトリ酢酸塩等（但し、水に不溶性のものは除く）が挙げられるが、水に可溶性であり水溶液中でイオンに解離して導電性を示すものであれば上記以外の化合物でも利用することができる。

加する方法、上記ゼオライトの戸過ケーキまたは粉末を曳糸性ポリアクリルアミド部分加水分解物の所定量を含有する稀薄水溶液中に分散・懸濁させてスラリー化し最終的に電導度が所定の値となるように塩類濃度を調整する方法等があげられる。

また、天然ゼオライトの場合には、粉碎・分級等によつて粒度を調整したのち、合成ゼオライトの場合と同様にして均一なゼオライトスラリーとする。このスラリーの均一化操作は、通常の攪拌混合はもちろん、剪断力による混合も好ましい。

なお、本発明に係るゼオライトスラリーは、その最終的な使用目的に応じて各種の塩類、水溶性高分子、界面活性剤、キレート剤、着色剤、香料等の1種または2種以上を適宜添加することができるというまでもない。

本発明に係るゼオライトスラリーは、一般に流動性と懸濁安定性に優れ、とくにスラリーを長時間静置したときに生じる沈降粒子の再分散性が格段に良好であるばかりでなく、特にその特徴とし

これらの電解質のうちでも特に炭酸ソーダ、珪酸ソーダ、硫酸ソーダ、硼酸ソーダ、重合磷酸ソーダ、イミドビス硫酸ソーダ、クエン酸ソーダ、ニトリロトリ酢酸ソーダ、過炭酸ソーダ、過硼酸ソーダ等の塩類が多くの場合実用的であり、それらの一種または2種以上の使用が好ましい。又、あえて上記の化合物を添加しなくてもゼオライト製造時の洗浄の程度を変えることにより、本発明に必要な量の電解質をスラリー中に含有させることもできる。

本発明に係るゼオライトスラリーの調製は通常次のようにして行なうことができるが、調製の態様はこれらに限定されるものではない。

すなわち、合成ゼオライトの場合には湿式反応によつて生成した前記の粒子状態を有するゼオライトのよく洗浄した戸過ケーキまたは粉末を適量の水中に分散懸濁させて水性スラリーとし、電導度が所定の値となるように塩類濃度やpHを調整したのち、これに上記の曳糸性を有するポリアクリルアミド部分加水分解物の水溶液の所定量を添

て温度条件が変化しても粘度が殆んど一定であり、夏・冬の季節変化や使用時の温度変化に際しても常に良好な流動特性を示すため、特別な保温設備やエネルギーなどを必要とせず、その貯蔵、輸送、使用時の取扱い等が極めて容易となるという固期的な利点を有する。

また、本発明に係るゼオライトスラリーでは多量の分散剤や安定化剤の添加を必要とせず、しかも流動性に富むスラリーが得られるのでスラリー濃度50～60重量%にも達する著しく濃厚なゼオライトスラリーを調製することも可能である。

たとえば、洗剤用ゼオライトスラリーの場合には主として低磷ないし無磷合成洗剤用のビルダーとして使われるが、本発明に係るゼオライトスラリーは季節や工程での温度条件の変動にも拘らず常に流動性と懸濁安定性に優れ輸送や貯蔵が容易であるばかりでなく、洗剤製造工場では従来の設備や工程に大巾な変更を加えることなく従来のトリポリ磷酸ソーダに代つて他の洗剤原料に配合することができ、更にこのゼオライトスラリーを配

合して得られる洗剤は汚染布の洗濯に際して粉体が布に付着・残留することがなく、いわゆる布付着のトラブルを生ずるおそれが極めて少ない。また、水への溶解分散性も良好である。

さらに、合成洗剤の製造は一般に界面活性剤水溶液、珪酸ソーダ、ソーダ灰、重合磷酸塩またはゼオライト、芒硝、カルゴキシメチルセルロース等の各種の原料を混合して得られる濃厚な配合物スラリーを噴霧乾燥することによつて行なわれるため、噴霧乾燥工程での水分蒸発エネルギーの節減の見地から原料に伴なう水分の混入を極力避ける努力が望まれているが、本発明に係る洗剤用ゼオライトスラリーはスラリー濃度50～60重量%程度の著しく濃厚なスラリーとすることも可能であり、洗剤へのゼオライト配合に伴なう水分量の増大を最小限に留めることができる。

また、塗被紙用ゼオライトスラリーの場合には、主としてコート紙、アート紙等に使われるが、本発明に係るゼオライトスラリーは温度条件に殆ど影響されることなく常に流動性や懸濁安定性が良

換能とする。

〔粘度分布〕

ヘキサメタ磷酸ソーダ0.01%溶液500mlにゼオライト試料約0.5gを添加し、充分に攪拌して均一な懸濁液としたものについて光透過式粒度分布測定器（セイシン企業（株）製）を使用して25℃で沈降曲線を作成し、各粒度毎の分布を算出するとともに粒度分布の累積曲線から平均粒径を求める。

〔粘度〕

東京計器製造所（株）製BH型粘度計を使用して、ローターNo.2、20rpmの測定条件で、5℃～45℃におけるゼオライトスラリー試料の粘度を測定する。

〔曳糸性〕

25℃において、試料ポリマーの0.2重量%水溶液に直径5mmのガラス棒の先端を約1cmの深さに浸漬し、これを毎秒5cmの速さで垂直に上げるとき、溶液が糸状に伸び上がりやがて切れるまでの長さ（cm）を測定する。

く輸送や貯蔵、取扱い等が容易であるばかりでなく、そのゼオライト粒子はスラリー状の塗被紙用組成物の主原料または副原料として塗被紙に高度の光沢と白色度を与えるとともに印刷適性を改良するという優れた性能を発揮する。この場合も、スラリー濃度の高いゼオライトスラリーは紙への塗被作業を能率的に行なうことができ、工程の省エネルギーにも役立つという利点がある。

以下に実施例および比較例を掲げて本発明を説明する。ただし、実施例に示すゼオライトおよび高分子物質の特性値ならびにそれらのゼオライトを用いて調製したゼオライトスラリーの諸性能は次の試験法によつて測定または評価した。

〔Caイオン交換能〕

塩化カルシウム溶液（CaOとして300mg/l）1lにゼオライト試料1g（無水物換算）を添加し、25℃で攪拌して反応させ、15分経過後ゼオライトを速やかに濾過分離し、溶液中のカルシウム（CaO）の濃度を分析し、反応による溶存カルシウムの減少量を算出してこれをCaイオン交

〔懸濁安定性〕

ゼオライトスラリー試料700～800gを500mlポリ瓶に入れて静置し、3日間経過後試料中にガラス棒を挿入し、容器底部のゼオライトの沈積状況をガラス棒による感触で評価し、沈積が認められないものを○、僅かに沈積が認められるものを△、容器底部に固いまたは粘着性の沈積物が認められるものを×として3段階で表示する。なお◎は○と△の中間程度、△～×は△と×の中間程度の状態を示す。

〔ぶつの生成状況〕

上記の懸濁安定性の試験に際してゼオライトスラリー試料中に挿入したガラス棒を上げるときガラス棒へのスラリーの付着の様子を観察し、スラリーが流れ落ちた後、ガラス棒上にぶつが全く認められないものを○、僅かに認められるものを△、ぶつが著しく残留するものを×として3段階で表示する。

〔振動安定性〕

ゼオライトスラリー試料700～800gを

500 ml ポリ罐に入れ、常温でバイブレーター（シンコー電気（株）VIBRATORY PACKER、50 c/sec）上で10時間振動させ、振動終了後試料中にガラス棒を挿入し、容器底部のゼオライトの沈積状況をガラス棒による感触で評価し、沈積が認められないものを○、僅かに沈積が認められるものを△、容器底部に固いまたは粘着性の沈積物が認められるものを×として3段階で表示する。なお◎は○と△の中間程度、△～×は△と×の中間程度の状態を示す。

〔上澄生成率〕

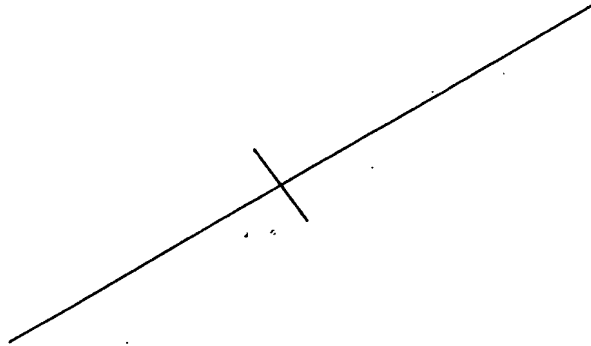
50 ml の沈降管にゼオライトスラリー試料を入れて常温で静置し、72時間経過後の上澄液の生成割合を沈降界面の位置から求めたものである。実施例1～4及び比較例1～5

アルミン酸ソーダ溶液（ Na_2O 9.3%、 Al_2O_3 5.6%）1000部と珪酸ソーダ溶液（ Na_2O 8.1%、 SiO_2 6.6%）1000部を80～90℃で瞬間混合することによりアルミノ珪酸塩ゲルを生成させたのち攪拌しながら90℃で2時間熟成

して結晶化を行ないA型ゼオライト200部を含む反応生成物スラリー2,000部を得た。

この反応生成物スラリーを戸越し引続き少量の水を流して洗浄することによつて得られた戸過ケーキ（固形分64.3%）に水を加えてリバルブし付着アルカリ分を充分に溶出させたのち、再び戸過洗浄を行なつてA型ゼオライトの戸過ケーキ（固形分71.0%）を得た。

この戸過ケーキの一部を乾燥、粉砕してその粒子状態およびCaイオン交換能を調べたところ第1表の諸数値が得られた。



第 1 表

項 目		数 値
粒 度 分 布	>10μ	<0.01%
	8～10	1.00
	6～8	0.36
	4～6	4.39
	2～4	49.25
	1～2	34.34
	<1	10.66
	平均粒径	2.2μ
粒子形状		丸みのある立方体
X線回折図		A型ゼオライトの回折線のみ
Caイオン交換能		CaO 163mg/g（無水物）

一方、上記のよく洗浄した戸過ケーキを中間原料とし、これに水を加えてリバルブしてスラリーを調製し、更に第2表に示す各種のポリアクリルアミド系ポリマーの水溶液を添加・混合して均一なゼオライトスラリーを調製した。

各ゼオライトスラリーの組成および性状の測定

結果を第3表に示す。

第 2 表

	ポリアクリルアミド系 ポリマーの種類	加水分解度 (%)	0.2重量%水溶液の性状	
			曳糸性(mm)	粘度(cp)
A	ポリアクリルアミド部分 加水分解物	25	35	74
B	ポリアクリルアミド部分 加水分解物	20	30	168
C	ポリアクリルアミド部分 加水分解物	約20	65	130
D	ポリアクリルアミド凝集剤	0	4	25
E	ポリアクリルアミド系凝集剤	-	2	54

注) A…特公昭47-890号の方法で調製したもの

B…特公昭37-3143号の方法で調製したもの

C…日東化学工業株式会社製抄紙用粘剤「アクリバ
ー P-1000」

D…住友化学工業株式会社製凝集剤「FN-10H」

E…米国ダウ・ケミカル社製凝集剤「AP-30」

第 3 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ゼオライト濃度 (重量%)	55	55	53.4	53.4	55	55	55	53.4	53.4
ポリマーの種類	A	B	A	B	D	E	—	E	—
ポリマーの添加量 (重量%)	0.05	0.05	0.1	0.1	0.05	0.05	—	0.1	—
比電導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.017	0.017	0.018	0.018	0.017	0.017	0.017	0.018	0.018
pH	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
粘 度 (25°C, P)	2.3	2.3	2.1	2.1	2.3	2.3	2.3	2.1	2.1
3 日後 上澄生成率 (容量%)	8.7	11.1	3.3	2.0	11.3	29.3	26.9	26.2	25.8
懸濁安定性	○	⊙	○	○	△	×	×	△~×	×
7 日後 上澄生成率 (容量%)	11.5	14.2	5.1	4.0	18.6	31.3	29.6	33.0	28.7
懸濁安定性	△	△	○	○	×	×	×	×	×

注) ゼオライト濃度はゼオライト含水物基準で示した。

第 2 表および第 3 表から、ゼオライトの濾過ケーキを水に分散させただけのスラリー (比較例 3, 比較例 5) ではゼオライト粒子の沈降が速く、また一旦沈降したゼオライト粒子は固化して再分散が困難であるのに対して、曳糸性大なるポリアクリルアミド部分加水分解物 0.05 ~ 0.1 重量% を含有し、かつ 25°C における比電導度が 0.017 ~ 0.018 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるゼオライトスラリーは、いずれも粒子の沈降がおそく懸濁安定性が良好であるとともに粘度が低く流動性に富むことが明らかである。

一方、曳糸性を殆ど示さないポリアクリルアミド系凝集剤を 0.05 ~ 0.1 重量% 含有させたゼオライトスラリーはいずれも懸濁安定性が不十分であり、むしろ無添加の場合よりも速やかなゼオライト粒子の沈降を示す場合 (比較例 2, 比較例 4) があることが認められる。

実施例 5 ~ 6 及び比較例 6 ~ 8

実施例 1 と同様の A 型ゼオライトの濾過ケーキ (固形分 71.0%) を中間原料とし、これに水を

加えてスラリー化したのち、炭酸ガスを導入して pH 及び電導度を調整するとともに、実施例 1 と同様に各種のポリアクリルアミド系ポリマーの水溶液を添加・混合して均一なゼオライトスラリーを調製した。

各ゼオライトスラリーの組成および性状の測定結果を第 4 表に示す。

第 4 表

実施例 5 : 実施例 6		比較例 7		比較例 8	
ゼオライト濃度 (重量%)	55	55	55	55	55
ポリマーの種類	A	B	D	B	-
ポリマーの添加量 (重量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	-
比電導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
pH	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1
粘度 (25°C, P)	3.2	2.7	2.9	2.3	2.7
3日後懸濁安定性	○	○	△	△	△~×
7日後懸濁安定性	15.7	14.6	21.6	20.8	28.2
振動安定性	△	○	×	×	×

特開昭58-167422 (9)

第 4 表から、曳糸性大なるポリアクリルアミド部分加水分解物 0.05 重量% を含有し、かつ 25°C における比電導度が $0.010 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるゼオライトスラリー (実施例 5、実施例 6) は、いずれも粒子の沈降がおそく懸濁安定性が良好であるが、振動安定性も良好でありタンクローリーによる輸送に際しても安全であることが期待される。

実施例 7~9 及び比較例 9~11

実施例 1 と同様の A 型ゼオライトの戸過ケーキ (固形分 71.0%) を中間原料とし、これに水を加えてスラリー化したのち、炭酸ガス導入による pH 調整、および炭酸ソーダの添加による電導度の調整を行なうとともに、実施例 1 と同様に各種のポリマーの水溶液を添加・混合して均一なゼオライトスラリーを調製した。

各ゼオライトスラリーの組成および性状の測定結果を第 5 表に示す。

第 5 表

実施例 7		実施例 8		実施例 9		比較例 9		比較例 10		比較例 11	
ゼオライト濃度 (重量%)	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
ポリマーの種類	A	B	B	C	D	D	B	B	-	-	-
ポリマーの添加量 (重量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-
比電導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
pH	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
粘度 (25°C, P)	9.7	9.1	9.1	9.7	9.4	9.4	8.8	8.8	9.0	9.0	9.0
7日後懸濁安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×
振動安定性	○	○	○	○	△~×	△~×	△~×	△~×	△	△	×

第 5 表から、曳糸性大なるポリアクリルアミド部分加水分解物 0.05 重量% を含有し、かつ 25°C における比電導度が $0.012 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるゼオライトスラリー (実施例 7~9) は、いずれも粒子の沈降がおそく懸濁安定性が良好であり、振動安定性も良好であることが明らかである。これに対して、殆ど曳糸性を示さないポリアクリルアミド系凝集剤の場合 (比較例 9、10) は、振動安定性が不充分であるばかりでなく、無添加の場合 (比較例 11) よりもむしろゼオライト粒子の沈降が速やかであることが認められる。

実施例 10 及び比較例 12

実施例 1 と同様の A 型ゼオライトの戸過ケーキ (固形分 71.0%) を中間原料とし、これに水を加えてスラリー化したのち、実施例 7 と同様にして均一なゼオライトスラリーを調製した。

各ゼオライトスラリーの組成および性状の測定結果を第 6 表に示す。ただし、ぶつの生成状況は試料スラリーを 80°C の恒温槽中に 40 時間静置したものについて観察した。

第 6 表

	実施例10	比較例12
ゼオライト濃度(重量%)	55	55
ポリマーの種類	B	—
ポリマーの添加量(重量%)	0.07	—
比電導度($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.007	0.007
pH	10.7	10.7
懸濁安定性(7日後)	○	×
ぶつの生成状況	○	×

第6表から、曳糸性大なるポリアクリルアミド部分加水分解物0.07重量%を含有し、かつ25℃における比電導度が $0.007 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるゼオライトスラリー(実施例10)は、懸濁安定性が良好で加温促進試験においてもぶつの生成傾向が見られず流動性が良好であるが、該ポリマーを含有しない比較例12のスラリーは、懸濁安定性が不充分であるばかりでなく顕著なぶつの生成を示すことが認められた。

実施例11～12及び比較例13～14

第7表から、曳糸性大なるポリアクリルアミド部分加水分解物0.05重量%を含有し、かつ25℃における比電導度が $0.025 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であるゼオライトスラリー(実施例11～12)はいずれも懸濁安定性がよく、25℃の粘度も10p以下で流動性に富むことが明らかであるのに対して、25℃における比電導度が $0.029 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるゼオライトスラリー(比較例13)は粘度が著しく大であつてパイプやタンクローリーでの輸送に適さないことが明らかである。また、第1図から25℃における比電導度が比較的大なるゼオライトスラリーはとくに低温域の粘度が著しく大であることが認められる。

実施例13～15

実施例7と同様にしてA型ゼオライトの尹過ケーキ(固形分71.0%)を中間原料とし、これに水を加えてスラリー化したのち、炭酸ガス導入によるpH調整、炭酸ソーダ添加による電導度の調整、およびポリアクリルアミド部分加水分解物Aの水溶液添加を行つて均一なゼオライトスラリーを

実施例7と同様にしてA型ゼオライトの尹過ケーキ(固形分71.0%)を中間原料とし、これに水を加えてスラリー化したのち、炭酸ガス導入によるpH調整、炭酸ソーダ添加による電導度の調整、およびポリアクリルアミド部分加水分解物Bの水溶液添加・混合を行つて均一なゼオライトスラリーを調製した。

各ゼオライトスラリーの組成と性状を第7表にまた各ゼオライトスラリーの粘度対温度曲線を第1図に示す。

第 7 表

	実施例11	実施例12	比較例13	比較例14
ゼオライト濃度(重量%)	50	50	50	50
ポリマーの種類	B	B	B	—
ポリマーの添加量(重量%)	0.05	0.05	0.05	—
比電導度($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.010	0.014	0.029	0.010
pH	11.3	11.4	11.9	11.3
粘度(25℃, P)	3.0	7.6	17.6	3.0
7日後				
上澄生成率(容量%)	17.3	14.7	5.2	26.4
懸濁安定性	○	○	○	×

調製した。

各ゼオライトスラリーの組成と性状を第8表に、また各ゼオライトスラリーの粘度対温度曲線を第2図に示す。

第 8 表

	実施例13	実施例14	実施例15
ゼオライト濃度(重量%)	55	55	55
ポリマーの種類	A	A	A
ポリマーの添加量(重量%)	0.08	0.08	0.10
比電導度($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.010	0.006	0.006
pH	11.0	10.8	10.8
粘度(25℃, P)	3.3	1.2	1.5
懸濁安定性(7日)	○	○	○
振動安定性	○	○	○

第8表から、曳糸性大なるポリアクリルアミド部分加水分解物0.08または0.1重量%を含有し、かつ25℃における比電導度が 0.010 以下であるゼオライトスラリーは、いずれも懸濁安定性がよく、流動性に富み、振動安定性も充分であ

ることが明らかである。

また、第2図から、これらのゼオライトスラリーは広い温度域にわたって流動性が良好であることが認められる。

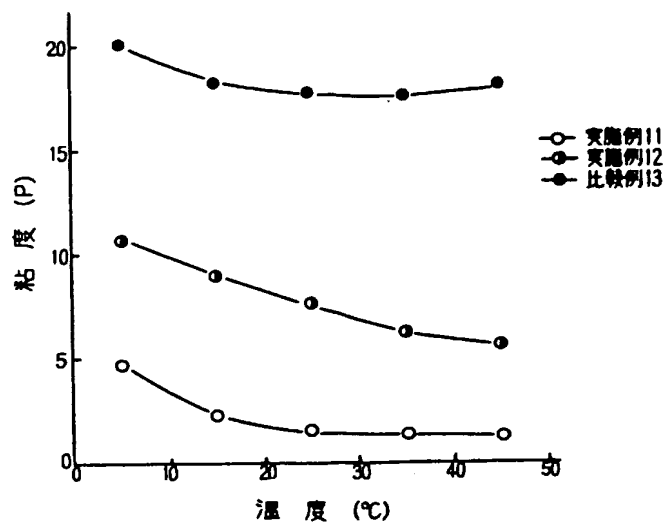
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例11、実施例12及び比較例13のゼオライトスラリーの温度と粘度の関係を示すグラフ図、第2図は実施例13～15のゼオライトスラリーの温度と粘度の関係を示すグラフ図である。

出願人 日本化学工業株式会社

代理人 豊田 善雄

第1図



第2図

